

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EPPO / 9385



REC'D 06 APR 2000

WIPO PCT

Bescheinigung

Die Bayer Aktiengesellschaft in Leverkusen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Wiederbeschreibbares optisches Aufzeichnungsmaterial für blaue
Laser"

am 30. März 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol G 11 B 7/24 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 18. Januar 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Jerofsky

Aktenzeichen: 199 14 325.0

A 9161
06.90
11/98
G 11 B 7/24



Wiederbeschreibbares optisches Aufzeichnungsmaterial für blaue Laser

Die vorliegende Erfindung betrifft ein optisches Aufzeichnungsmaterial für die
5 binäre und/oder Multibit- und/oder Volumendatenspeicherung, dessen Herstellung
und Verwendung als Speichermaterial bei Wellenlängen um 400 nm.

Es gibt im Stand der Technik bereits Materialien für die binäre und/oder Multibit-
und/oder Volumendatenspeicherung, die Azofarbstoffe als Antennen für das
10 einfallende Licht besitzen. Insbesondere die Klasse der Seitenkettenpolymere, bei der
neben den Azofarbstoffen noch formanisotrope Komponenten als Seitenketten
Verwendung finden, zeichnen sich durch die Größe der lichtinduzierbaren
Doppelbrechung aus. Bei diesen Materialien vollziehen die Farbstoffe in
15 Kombination mit formanisotropen Komponenten eine Orientierung im aktinischen
Lichtfeld, falls sie mit polarisiertem Licht geeigneter Wellenlänge bestrahlt werden:
Es kommt zum Aufbau einer lichtinduzierten Doppelbrechung.

Diese Materialien erfüllen jedoch noch nicht alle Anforderungen, insbesondere
können sie aufgrund ihres Absorptionsverhaltens (zu hohe optische Dichte) bei 400
20 nm nicht zur Datenspeicherung herangezogen werden: In Reflexionsaufbauten wird
das aktinische Licht in den Aufzeichnungsschichten schon nach wenigen Atomlagen
merklich absorbiert werden und die komplette Dicke des Aufzeichnungsmaterials ist
durch das aktinische Licht nicht zu erfassen. Dies führt zum einen dazu, daß es beim
Speichern der optischen Information durch die Lichtabsorption zu einer deutlichen
25 Erhöhung der Probentemperatur kommt. Unter deutlicher Erhöhung der
Probentemperatur wird eine Temperaturerhöhung von mindestens 20°C, genauer von
mindestens 50°C, besonders von mehr als 100°C und ganz besonders von mindestens
140°C verstanden. Diese Temperaturerhöhung kann zum Beispiel mit einem IR-
Thermokopf (Inframetrics Thermocam PM 290) gemessen werden.

Zum anderen verhindert die hohe Absorption ein Lesen der lichtinduzierten Information mit der Wellenlängen, die zum Schreiben verwendet wurde: Das vom Aufzeichnungsmaterial am Detektionsaufbau ankommende Licht ist zu schwach, um noch ein ausreichendes Signal-Rauschverhältnis zu besitzen. Ein ausreichendes 5 Signal-/Rauschverhältnis liegt vor, wenn die Intensität des detektierten Lichtes sich um eine Größenordnung vom Streuuntergrund abhebt.

Diese bekannten Materialien zeigen manchmal keine ausreichende Wiederbeschreibbarkeit: Es wurde bereits gezeigt, daß sich im Falle der Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht durch eine Drehen der Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes um beispielsweise 90° , die zuvor induzierte Doppelbrechung löschen läßt. Alternativ kann beispielsweise durch die Verwendung zirkular polarisierten Lichtes die Doppelbrechung reduziert werden. Bei einem erneuten Schreibvorgang wird bei der Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht im Stand der Technik allerdings nicht 10 der Doppelbrechungswert erzeugt, wie er beim Beschreiben einer isotropen Probe 15 erzielt wurde.

Aus den oben genannten Gründen (zu hohe optische Dichte) war insbesondere bei Wellenlängen um 400 nm eine Wiederbeschreibung nicht möglich.

20 Die Beschreibbarkeit bei 400 nm ist jedoch für den Einsatz der gerade kommerziell erhältlichen blauen Laserdioden (NICHIA) von großer Bedeutung, da diese Laserdioden die Erzeugung höherer Speicherdichten ermöglichen.

25 Es bestand demnach ein Bedarf nach einem Aufzeichnungsmaterial, das zur optischen Datenspeicherung für den Wellenlängenbereich der blauen Laserdioden verwendet werden kann. Dieses Material sollte in puncto lichtinduzierbarer Doppelbrechung vergleichbare Werte bei der Belichtung im blauen (um 400 nm) erzielen, wie bei der Belichtung im grünen Spektralbereich (um 515 nm). Es sollte 30 zudem eine Wiederbeschreibbarkeit besitzen.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die in dieser Anmeldung aufgeführten Aufzeichnungsmaterialien die genannten Anforderungen erfüllen.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein optisches Aufzeichnungsmaterial, das

5 sich für binäre und/oder Multibit- und/oder Volumendatenspeicherung einsetzen läßt und das mindestens einen, bei Bestrahlung seine räumliche Anordnung verändernden polymeren und/oder oligomeren Azofarbstoff sowie gegebenenfalls mindestens eine formanisotrope Gruppierung enthält. Das Aufzeichnungsmaterial ist dadurch gekennzeichnet, daß

10 • das Absorptionsmaximum des Farbstoffs wenigstens 30 nm bevorzugt 40 nm von 400 nm verschieden ist und

• der Farbstoff bei 400 nm eine optische Dichte von höchstens 60 % seines Absorptionsmaximums erreicht und

• eine Wiederbeschreibbarkeit durch Änderung des Polarisationszustandes des

15 aktinischen Lichtes vorliegt, wobei nach einem Lösch-/Wiederschreib-Cyclus eine Intensität von mindestens 80 % des ursprünglichen Wertes erreicht wird, und

• wobei der Schreibvorgang bei sonst gleichen Bedingungen bei 400 nm nicht langsamer abläuft als bei 500 nm und dabei induzierten Doppelbrechungswerte sich nicht um mehr als 10% von denen bei 500 nm induzierten

20 Doppelbrechungswerten unterscheiden.

Dies wird z. B. von Polymeren erreicht, deren Absorptionsmaximum (AM) des Farbstoffs kleiner als 370 nm, bevorzugt 360 nm ist.

25 Es ist aber ebenfalls möglich, daß Polymere und/oder Oligomere verwendet werden, deren Absorptionsmaximum des Farbstoffs größer als 450 nm ist.

Sehr gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn im Aufzeichnungsmaterial ein Copolymer enthalten ist, das mindestens eine Komponente enthält deren AM größer als 450 nm,

30 mindestens eine Komponente enthält, deren AM kleiner als 360 nm ist.

Besonders vorteilhafte Effekte lassen sich erzielen, wenn die Absorptionsbande mit der maximalen Absorption besonders schmal ist.

Außerdem ist besonders darauf zu achten, daß das erfindungsgemäße
5 Aufzeichnungsmaterial im Feststoff bei einer Dicke von 250 nm eine optische Dichte
≤ 1 bevorzugt kleiner gleich 0,5, ganz besonders bevorzugt kleiner gleich 0,3 bei
einer Wellenlänge in einem Wellenlängenbereich von 380 bis 420 nm, bevorzugt von
390 bis 410 nm, ganz besonders bevorzugt von 395 bis 405 nm besitzt.

10 Die optische Dichte kann mit kommerziellen UV-/VIS-Spektrometern (z.B. CARY,
4G, UV-/VIS Spektrometer) bestimmt werden.

Ist dies gewährleistet, so lassen sich die erfindungsgemäßen Effekte günstig dadurch
erzielen, daß das Aufzeichnungsmaterial mit elektromagnetischer Strahlung (Licht)
15 im Wellenlängenbereich von Lasern bevorzugt zwischen 380 bis 420 nm, besonders
bevorzugt zwischen 390 und 410 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 395 und
405 nm behandelt wird.

20 Der Leseprozeß sollte im günstigsten mit Licht der selben Wellenlänge durchgeführt
werden. Ist dies in manchen Fällen nicht möglich, so kann die Wellenlänge größer
sein, wobei bevorzugt die Wellenlänge nur geringfügig größer sein soll.

25 Die Reorientierung der Farbstoffe nach der Belichtung mit aktinischem Licht
resultiert beispielsweise aus Untersuchungen zur polarisierten Absorptions-
spektroskopie: Eine zuvor mit aktinischem Licht belichtete Probe wird zwischen 2
Polarisatoren im UV-/VIS-Spektrometer (z.B. Firma CARY 4G, UV-/VIS
Spektrometer) im Spektralbereich der Absorption der Farbstoffe untersucht. Beim
Drehen der Probe um die Probennormale und geeigneter Polarisatorenstellung,
beispielsweise im gekreuzten Zustand, folgt die Reorientierung der Farbstoffe aus
30 dem Intensitätsverlauf der Extinktion als Funktion des Probenwinkels und ist
dadurch eindeutig bestimmbar.

Ein wichtiger Parameter, der im folgenden noch öfter Bedeutung erlangt, ist die Orientierung der Moleküllängsachse. Die Moleküllängsachse kann beispielsweise anhand der Molekulargestalt durch molecular modelling (z. B. CERIUS²) bestimmt werden.

Ein wichtiger Parameter für die erfindungsgemäßen Farbstoffe ist deren Empfindlichkeit auf aktinisches Licht nach dem Schreibvorgang.

10 Ein Maß für die Empfindlichkeit eines Moleküls auf das aktinische Licht ist beispielweise die holographische Sensitivität. Sie errechnet sich beispielsweise aus der holographischen Wachstumskurve, also der Entwicklung der Beugungseffizienz (= abgebeugte Intensität bezogen auf einfallende Intensität des Leselasers) als Funktion der von den Schreibstrahlen deponierten Energie. Die Sensitivität ist 15 definiert als Steigung der Wurzel der Beugungseffizienz nach der deponierten Energie, normiert auf die Dicke des Speichermediums.

Auf mikroskopischer Ebene bedeutet Empfindlichkeit die Wahrscheinlichkeit, daß ein Photon ein Molekül vom elektronischen Grundzustand in einen angeregten 20 Zustand überführt, der in der Regel mit einer cis-Konfiguration beschrieben wird.

Der Farbstoff verringert sein Absorptionsverhalten, insbesondere seine Empfindlichkeit auf das aktinische Licht zum Beispiel dadurch, daß er in die Richtung senkrecht zur Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes klappt und 25 seine Moleküllängsachse mit der Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes einen Winkel zwischen 10° und 90°, bevorzugt zwischen 50° und 90° besonders bevorzugt zwischen 75° und 90° und ganz besonders bevorzugt zwischen 85° und 90° zu liegen kommt. Derartige Farbstoffe stehen für weitere Schreibvorgänge dann nicht mehr zur Verfügung, wenn keine Komponente des Polarisierbarkeitstensors mehr mit dem 30 aktinischen Licht wechselwirken kann und so beim erneuten Schreiben nach einem Löschvorgang der beim vorigen Schreiben erreichte Doppelbrechungswert nicht

mehr erreicht wird. Derartige Farbstoffe sind beispielsweise dadurch gekennzeichnet, daß ihr Polarisierbarkeitstensor eine langgestreckte Form hat.

Es ist erfundungswesentlich, daß die Empfindlichkeit auf das aktinische Licht der erfundungsgemäßen Farbstoffe nach Einschreiben der induzierten Doppelbrechung auf einem endlichen Wert erhalten bleibt, und diese Empfindlichkeit bei mindestens 5 %, bevorzugt 10 %, besonders bevorzugt 15 %, ganz besonders bevorzugt 20 % des ursprünglichen Wertes liegt, wenn die Moleküllängsachse senkrecht zur Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes liegt.

10

Auf diese Weise ist eine mehrfache Wiederbeschreibung des Aufzeichnungsmaterials möglich: Der nach dem Löschvorgang erreichte lichtinduzierte Doppelbrechungswert erreicht einen Wert, der sich um höchstens 20 %, bevorzugt 10 %, besonders bevorzugt 5 % und ganz besonders bevorzugt um höchstens 1 % vom vorherigen Wert unterscheidet.

15

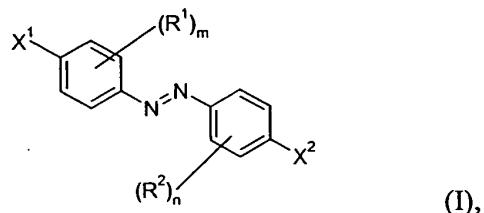
Unter mehrfacher Wiederbeschreibbarkeit versteht man, daß mindestens 2, bevorzugt mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 100 und ganz besonders bevorzugt mindestens 1000 Scheib-/Löschzyklen durchgeführt werden.

20

Bei der Gruppierung, die mit der elektromagnetischen Strahlung in Wechselwirkung tritt, handelt es sich um einen Azofarbstoff. Das erfundungsgemäße Material enthält folglich mindestens einen Azofarbstoff.

25

Azofarbstoffe haben beispielsweise die folgende Struktur der Formel (I)



worin

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen nichtionischen Substituenten stehen und

m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 stehen.

5 X¹ und X² bedeuten -X^{1'}-R³ bzw. X^{2'}-R⁴,
worin
X^{1'} und X^{2'} für eine direkte Bindung, -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)-, -(SO₂-O)-, -(SO₂-NR⁵)-, -(C=NR⁸)- oder -(CNR⁸-NR⁵)- stehen,

10 R³, R⁴, R⁵ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(C=O)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(SO₂)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(SO₂)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-(SO₂)- stehen oder

15 X^{1'}-R³ und X^{2'}-R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃ oder CCl₃ stehen können,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl stehen.

Unter nichtionischen Substituenten sind zu verstehen Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, Phenoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-O-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-NH-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-NH-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-O-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-NH-(C=O)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-NH-(C=O)-.

Die Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Arylreste können ihrerseits durch bis zu 3 Reste aus der Reihe Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy,

C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl substituiert sein und die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein.

Unter Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Iod zu verstehen, insbesondere Fluor und

5 Chlor.

Bei dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial handelt es sich bevorzugt um polymeres oder oligomeres organisches, amorphes Material besonders bevorzugt um ein Seitenkettenpolymer.

10

Die Hauptketten des Seitenkettenpolymeren entstammen den folgenden Grundstrukturen: Polyacrylat, Polymethacrylat, Polysiloxan, Polyharnstoff, Polyurethan, Polyester oder Zellulose. Bevorzugt sind Polyacrylat und Polymethacrylat.

15

Die Farbstoffe, insbesondere die Azofarbstoffe der Formel (I) sind an diese Polymergerüste kovalent gebunden, in der Regel über einen Spacer. Beispielsweise steht X¹ (oder X²) dann für einen solchen Spacer, insbesondere in der Bedeutung X¹- (Q¹)_i-T¹-S¹-,

20

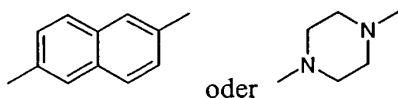
wobei

X¹ die oben angegebene Bedeutung besitzt,

Q¹ für -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)-, -(SO₂-O)-, -(SO₂-NR⁵)-, -(C=NR⁸)-, -(CNR⁸-NR⁵)-, -(CH₂)_p-,

25

p- oder m-C₆H₄- oder einen zweibindigen Rest der Formeln

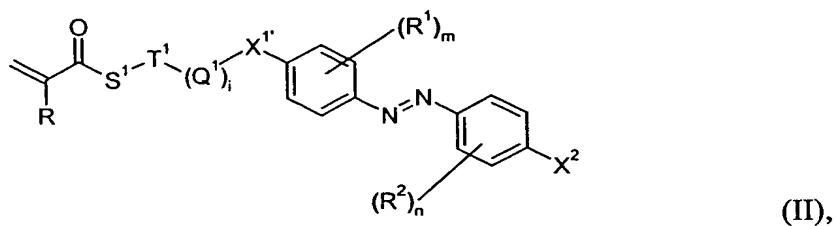


steht,

i für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht, wobei für i > 1 die einzelnen Q¹ verschiedene Bedeutungen haben können,

T^1 für $-(CH_2)_p-$ steht, wobei die Kette durch $-O-$, $-NR^9-$, oder $-OSiR^{10}O-$ unterbrochen sein kann,
 S^1 für eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$ oder $-NR^9-$ steht,
 p für eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8, insbesondere 2
 5 bis 4 steht,
 R^9 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl steht,
 R^{10} für Methyl oder Ethyl steht und
 R^5 bis R^8 die oben angegebene Bedeutung besitzen.

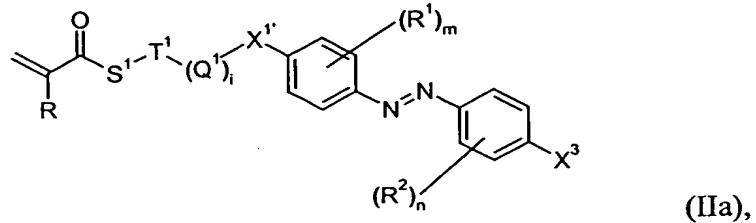
10 Bevorzugte Farbstoffmonomere für Polyacrylate oder -methacrylate haben dann die Formel (II)



15 worin
 R für Wasserstoff oder Methyl steht und
 die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Besonders geeignet sind Farbstoffmonomere der folgenden Formel (IIa)

20



worin

X^3 CN, und alle anderen bekannten elektronenziehenden Substituenten bedeutet, und bevorzugt dann R1 auch CN ist,

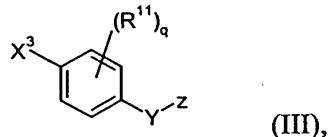
und die Reste R, S¹, T¹, Q¹, X¹, und R² sowie i, m und n die oben angegebene

5 Bedeutung haben.

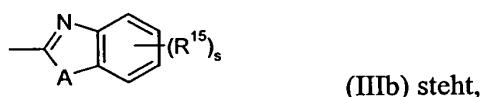
Das erfindungsgemäße polymere oder oligomere organische, amorphe Material kann neben den Farbstoffen, beispielsweise der Formel (I), formanisotrope Gruppierungen tragen. Auch diese sind, in der Regel über einen Spacer, an die Polymergerüste

10 kovalent gebunden.

Formanisotrope Gruppierungen haben beispielsweise die Struktur der Formel (III)



worin Z für einen Rest der Formeln



worin

A für O, S oder N-C₁- bis C₄-Alkyl steht,

X³ für -X³-(Q²)-T²-S²- steht,

20 X⁴ für X⁴-R¹³ steht,

X³ und X⁴ unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)-, -(SO₂-O)-, -(SO₂-NR⁵)-, -(C=NR⁸)- oder -(CNR⁸-NR⁵)- stehen,

R⁵, R⁸ und R¹³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis

25 C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(C=O)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-

(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(SO₂)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(SO₂)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-(SO₂)- stehen oder

X⁴-R¹³ für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃ oder CCl₃ stehen kann,

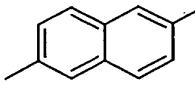
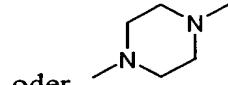
5 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl stehen,

Y für eine einfache Bindung, -COO-, OCO-, -CONH-, -NHCO-, -CON(CH₃)-, -N(CH₃)CO-, -O-, -NH- oder -N(CH₃)- steht,

10 R¹¹, R¹², R¹⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, Phenoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-O-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-NH-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-NH-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-O-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-NH-(C=O)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-NH-(C=O)- stehen,

15 q, r und s unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 stehen,

Q² für -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)-, -(SO₂-O)-, -(SO₂-NR⁵)-, -(C=NR⁸)-, -(CNR⁸-NR⁵)-, -(CH₂)_p-, p- oder m-C₆H₄- oder einen zweibindigen Rest der Formeln

 oder 

steht,

j für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht, wobei für j > 1 die einzelnen Q¹ verschiedene Bedeutungen haben können,

25 T² für -(CH₂)_p- steht, wobei die Kette durch -O-, -NR⁹-, oder -OSiR¹⁰2O- unterbrochen sein kann,

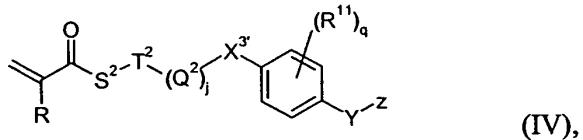
S² für eine direkte Bindung, -O-, -S- oder -NR⁹- steht,

p für eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,

30

R^9 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl steht und
 R^{10} für Methyl oder Ethyl steht.

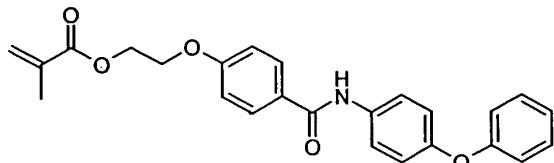
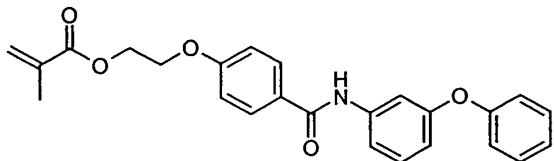
Bevorzugte Monomere mit solchen formanisotropen Gruppierungen für Polyacrylate
 5 oder -methacrylate haben dann die Formel (IV)



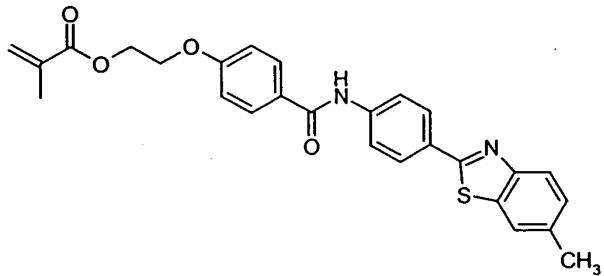
worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und
 10 die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Besonders bevorzugte formanisotrope Monomere der Formel (IV) sind beispielsweise:



15



Die Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Arylreste können ihrerseits durch bis zu 3 Reste aus der Reihe Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy,

C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl substituiert sein und die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein.

Unter Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Iod zu verstehen, insbesondere Fluor und
5 Chlor.

Neben diesen funktionalen Bausteinen können die erfindungsgemäßen Oligo- oder
Polymeren auch Bausteine enthalten, die hauptsächlich zur Erniedrigung des
prozentualen Gehalts an funktionalen Bausteinen, insbesondere an
10 Farbstoffbausteinen, dienen. Neben dieser Aufgabe können sie auch für andere
Eigenschaften der Oligo- oder Polymeren verantwortlich sein, z. B. die Glasüber-
gangstemperatur, Flüssigkristallinität, Filmbildungseigenschaft, usw.

Für Polyacrylate oder -methacrylate sind solche Monomeren Acryl- oder
15 Methacrylsäureester der Formel (V)



worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und
R¹⁴ für gegebenenfalls verzweigtes C₁- bis C₂₀-Alkyl oder für einen
20 wenigstens eine weitere Acryleinheit enthaltenden Rest steht.

Es können aber auch andere Copolymeren enthalten sein.

Das Mengenverhältnis zwischen VI, VII und VIII ist beliebig. Bevorzugt beträgt die
25 Konzentration von VI je nach Absorptionskoeffizienten von VI zwischen 0.1 und
100% bezogen auf das jeweilige Gemisch. Das Verhältnis zwischen VI und VII
beträgt zwischen 100:0 und 1:99, bevorzugt zwischen 100:0 und 30:70, ganz
besonders bevorzugt zwischen 100:0 und 50:50.

Die erfundungsgemäßen Polymeren und Oligomeren besitzen vorzugsweise Glasübergangstemperaturen T_g von mindestens 40 °C. Die Glasübergangstemperatur kann beispielsweise nach B. Vollmer, Grundriß der Makromolekularen Chemie, S. 406-410, Springer-Verlag, Heidelberg 1962, bestimmt werden.

5

Die erfundungsgemäßen Polymeren und Oligomeren besitzen eine als Gewichtsmittel bestimmtes Molekulargewicht von 5.000 bis 2.000.000, vorzugsweise von 8.000 bis 1.500.000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (geeicht mit Polystyrol).



- 10 Durch die Struktur der Polymeren und Oligomeren werden die zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Strukturelemente der Formeln (VI) untereinander oder der Formeln (VI) und (VII) untereinander so eingestellt, daß die Ausbildung flüssigkristalliner Ordnungszustände unterdrückt wird und optisch isotrope, transparente nichtstreuende Filme, Folien, Platten oder Quader hergestellt werden
- 15 können. Andererseits sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen dennoch stark genug, daß bei Bestrahlung mit Licht ein photochemisch induzierter, kooperativer, gerichteter Umorientierungsprozeß der photochromen und der nicht photochromen Seitengruppen bewirkt wird.

- 20 Bevorzugt treten zwischen den Seitengruppen der wiederkehrenden Einheiten der Formel (VI) oder zwischen denen der Formeln (VI) und (VII) Wechselwirkungskräfte auf, die ausreichen, daß die photoinduzierte Konfigurationsänderung der Seitengruppen der Formel (VI) eine gleichgerichtete - sogenannte kooperative - Umorientierung der anderen Seitengruppen ((VI) und/oder (VII)) bewirkt.
- 25

In den optisch isotropen amorphen photochromen Polymeren können extrem hohe Werte der optischen Anisotropie induziert werden (Δn bis 0.4).

Durch den Einfluß von aktinischem Licht werden in den Polymeren oder Oligomeren Ordnungszustände generiert und modifiziert und damit die optischen Eigenschaften moduliert.

5 Als Licht wird polarisiertes Licht verwendet, dessen Wellenlänge im Bereich der Absorptionsbande, vorzugsweise im Bereich der langwelligen $n-\pi^*$ -Bande der wiederkehrenden Einheiten der Formel (VI) liegt.

Die Herstellung der Polymeren und Oligomeren kann nach literaurbekannten
10 Verfahren durchgeführt werden, beispielsweise nach DD 276 297, DE-A 3 808 430, Makromolekulare Chemie 187, 1327-1334 (1984), SU 887 574, Europ. Polym. 18, 561 (1982) und Liq. Cryst. 2, 195 (1987).

Eine weitere Methode das Aufzeichnungsmaterial oder das erfindungsgemäß
15 Polymer herzustellen enthält ein Verfahren, wobei mindestens ein Monomer ohne weiteres Lösungsmittel polymerisiert wird wobei bevorzugt radikalisch polymerisiert wird; und besonders bevorzugt durch radikalische Starter und/oder UV-Licht und/oder thermisch initiiert wird.

20 Man arbeitet bei Temperaturen zwischen 20 °C und 200 °C, bevorzugt zwischen 40 °C und 150 °C, besonders bevorzugt 50 °C und 100 °C und ganz besonders bevorzugt um 60 °C.

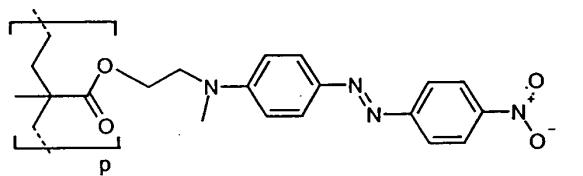
25 In einer besonderen Ausführungsform wird als radikalischer Starter AIBN verwendet.

Oft hat es sich als günstig erwiesen, daß man ein weiteres, bevorzugt flüssiges
30 Monomer mit einsetzt. Darunter werden bei den Reaktionstemperaturen flüssige Monomere verstanden, die bevorzugt olefinisch ungesättigte Monomere sind, besonders bevorzugt auf Basis der Acrylsäure und Methacrylsäure, ganz besonders bevorzugt Methylmethacrylat.

Der Anteil der Monomere der Formel (II) beträgt in den Copolymeren bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und im günstigsten Fall 0,5 bis 2 Gew.-%.

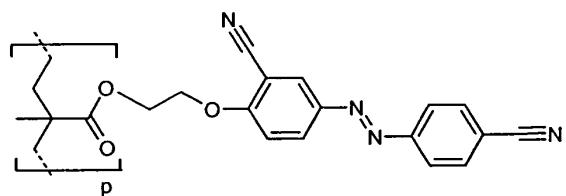
5

Besonders geeignete Materialien enthalten es mindestens eines der Polymere der Formel XIII bis XX

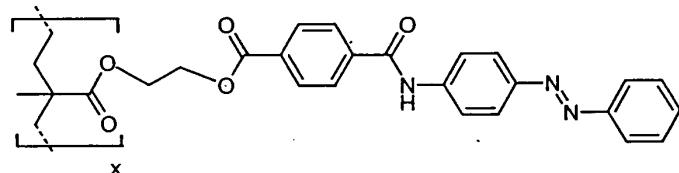


XIII

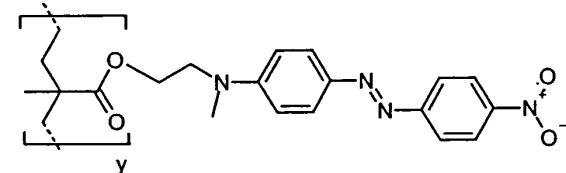
10

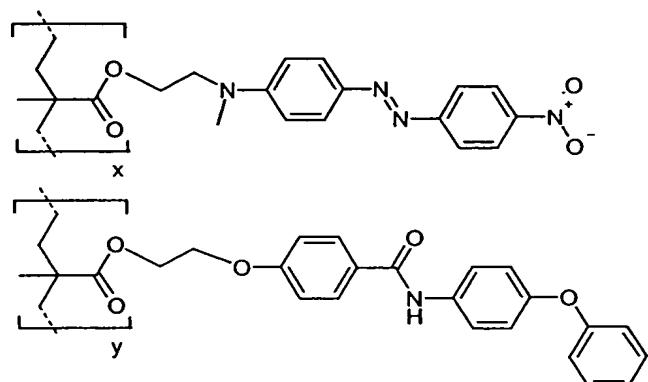


XIV

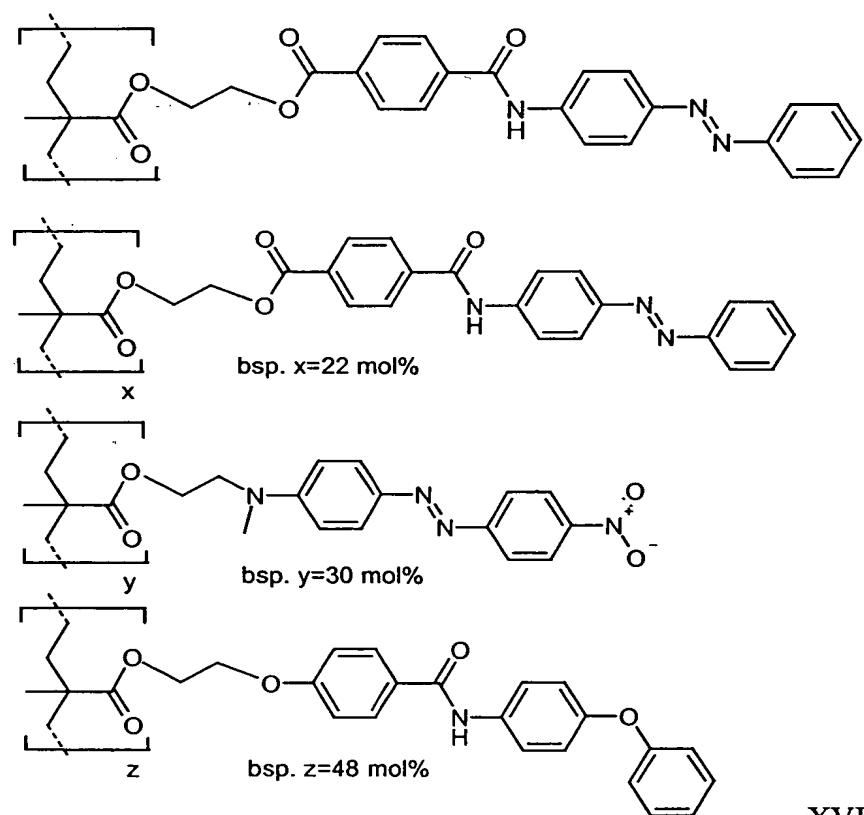


XV

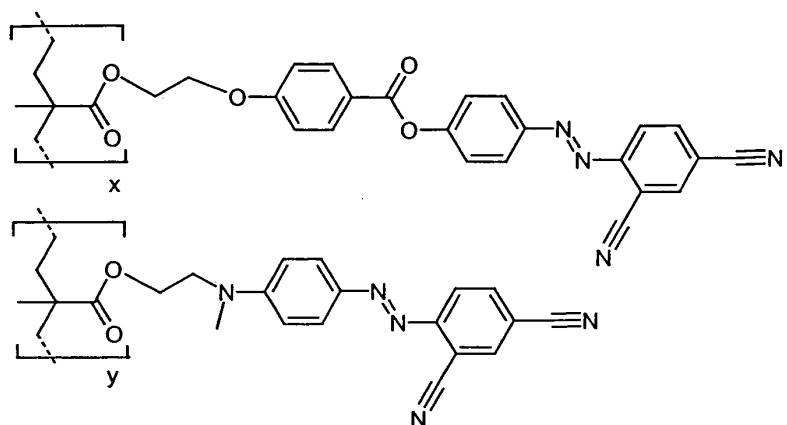




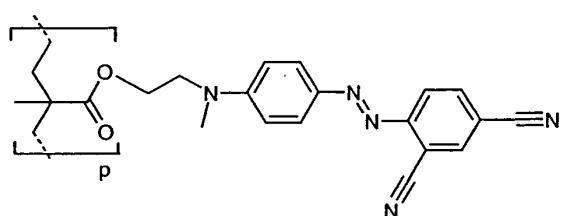
XVI



XVII

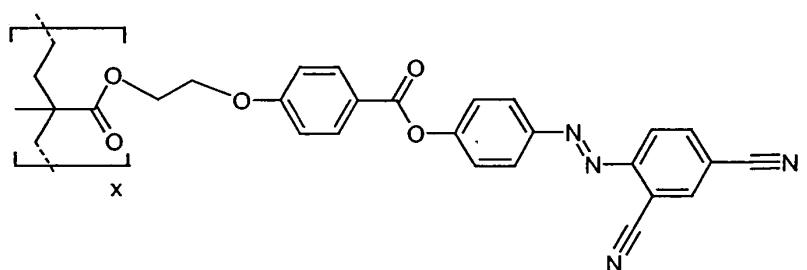


XVIII



XIX

5



XX

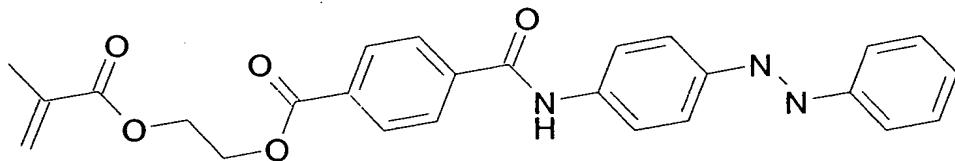
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Herstellverfahren für geeignete

10 Monomere, analog der Formel unter Beispiel 1.2.

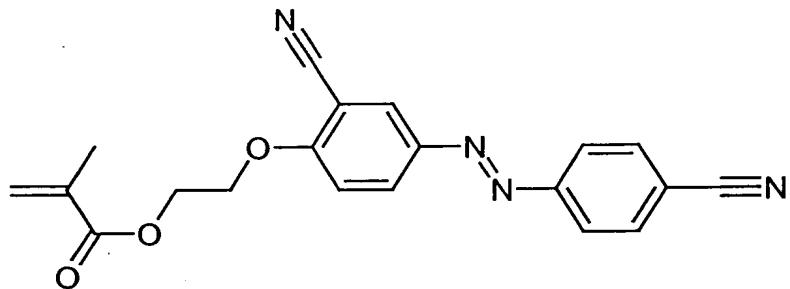
Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß Terephthalsäuredichlorid mit einem Aminoazobenzol oder einem substituierten Aminoazobenzol in mindestens equimolaren Mengen bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und 110 °C in

5 einem inerten Lösungsmittel, bspw. Dioxan, gerührt wird, wobei quantitativ das unsymmetrische Teilamid entsteht, welches sofort abgesaugt werden kann. Der Fachmann sieht sofort, daß natürlich auch substituierte Aminoazobenzole in Frage kommen. Gegebenenfalls wird nochmals mit dem Lösungsmittel gewaschen. Man erhält dann ein, ggf. substituiertes 4(Carboxychlorid)benzoësäure-(4'Phenylazo)benzamid.

10 Gegenstand der Erfindung ist auch ein solchermaßen hergestelltes unsymmetrisches Terephthalamid, sowie das, ggf. substituierte unsymmetrische Terephthalamid und das daraus gem. Beispiel 1.2 herstellbare Acrylat, bzw. Methacrylat.



Gegenstand der Erfindung ist auch ein Monomer gem. Beispiel 1.3 der vorliegenden Anmeldung, welches natürlich auch substituiert hergestellt werden kann.



15

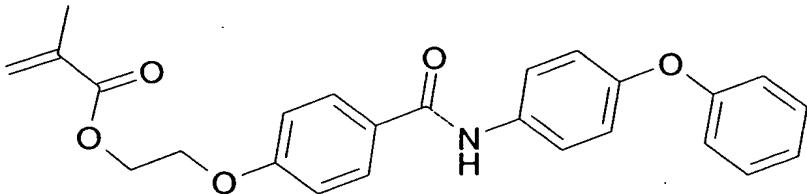
Die Herstellung von Filmen, Folien, Platten und Quadern gelingt, ohne daß aufwendige Orientierungsverfahren unter Nutzung externer Felder und/oder von Oberflächeneffekten notwendig sind. Sie lassen sich durch Spincoaten, Tauchen, Gießen oder andere technologisch leicht beherrschbare Beschichtungsverfahren auf 20 Unterlagen aufbringen, durch Pressen oder Einfüllen zwischen zwei transparente Platten bringen oder einfach als selbsttragendes Material durch Gießen oder Extrudieren präparieren. Solche Filme, Folien, Platten und Quadern lassen sich durch schlagartiges Abkühlen, d. h. durch eine Abkühlungsrate von > 100 K/min, oder

durch rasches Abziehen des Lösungsmittels auch aus flüssigkristallinen Polymeren oder Oligomeren herstellen, die Strukturelemente im beschriebenen Sinne enthalten.

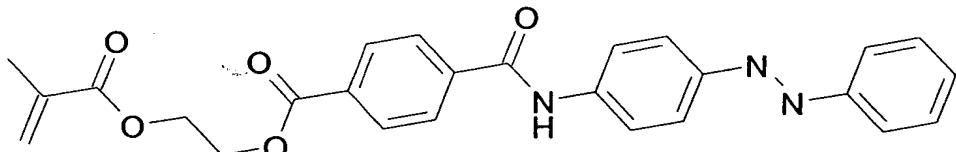
Bevorzugte Herstellverfahren für Aufzeichnungsmaterialien für binäre und/oder
5 Multibit- und/oder Volumendatenspeicherung enthalten einen Schritt, bei dem das Speichermedium durch Spincoating aufgebracht wird

Bevorzugte Herstellungsverfahren für holographischer Volumenspeicher enthalten
10 einen Schritt nach einem üblichen Spritzgußverfahren im Bereich bis 300°C, bevorzugt bis 220 °C, besonders bevorzugt 180°C.

Die Schichtdicke ist $\geq 0,1$ mm, vorzugsweise $\geq 0,5$ mm besonders bevorzugt ≥ 1 mm. Ein besonders bevorzugtes Präparationsverfahren für Schichten im Millimeterbereich stellt das Spritzgußverfahren dar. Hierbei wird die
15 Polymerschmelze durch eine Düse in eine formgebende Halterung gepreßt, aus der sie nach dem Abkühlen entnommen werden kann.

Beispiele:**Beispiel 1 Herstellung der Monomere**5 **1.1.**

Zu einer Lösung von 125 g 4-(2-Methacryloyloxy)-ethoxy-benzoësäurechlorid in 200 ml Dioxan werden 85,9 g 4-Aminodiphenylether in 200 ml Dioxan gegeben, 2 h gerührt und das Produkt durch Eingießen der Lösung in 2 l Wasser gefällt. Der 10 Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Isopropanol gereinigt. Die Ausbeute beträgt 80% d.Th. Fp. = 123°C

1.2

15 Zu einer Lösung von 203 g Terephthalsäuredichlorid in 1000 ml Dioxan werden 59 g 4-Aminoazobenzol in 400 ml Dioxan gegeben, 1 h gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Dioxan nachgewaschen und im Hochvakuum bei 110°C 8h getrocknet.. Die Ausbeute des 4(Carboxychlorid)benzoësäure-(4'Phenylazo)benzamids beträgt 92,8 g. Fp. = 123°C

20 Elementaranalyse: C₂₀H₁₄ClN₃O₂ (363,81)

Ber.: C66,03; H3,88; Cl9,75; N11,55.

Gef.: C66,10; H4,00; Cl9,70; N11,70.

Zu einer Lösung von 36,4 g dieser Substanz in 200 ml DMF werden 26 g 2-25 Hydroxyethylmethacrylat in 25 ml Pyridin gegeben, 2 h bei 100°C gerührt. und das

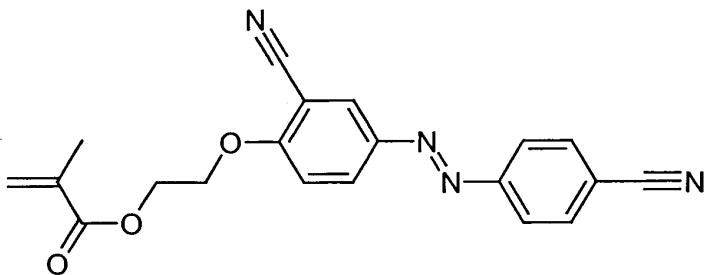
Produkt durch Eingießen der Lösung in 1 l Wasser gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet chromatographisch in Toluol/Ethylacetat(1:1) auf Kieselgel gereinigt. Die Ausbeute beträgt 40% d.Th..

Elementaranalyse: C₂₆H₂₃N₃O₅ (457,49)

5 Ber.: C68,26; H5,07; N9,18.

Gef.: C68,00; H5,10; N9,20.

1.3



10 - *4-Hydroxy-3-Brom-4'-Cyanoazobenzol*

18,8 g 4-Cyanoanilin werden in 100ml Wasser bei 60°C erhitzt. Zum Lösen gibt man 10 ml konz. Salzsäure dazu. Man gibt danach noch 115 ml Salzsäure zu, stellt die Temperatur der Lösung auf 0°C, tropft 52 g Nitrosylschwefelsäure langsam zu und lässt 1h röhren. Diese Lösung wird in einer Lösung aus 27,5 g 2-

15 Bromphenol, 100 ml Methanol und 100 ml Wasser bei 10°C langsam zugetropft. Ein pH-Wert von 6 – 6,5 wird durch gleichzeitige Zugabe von 10%-ige Natronlauge gehalten. Nach vollständiger Zugabe lässt man die Rührmasse noch eine Stunde reagieren, saugt den Niederschlag ab. Anschließend wäscht man das Produkt mit Wasser und trocknet es. Die Ausbeute des 4-Hydroxy-3-Brom-4'-Cyanoazobenzols beträgt 68 g

- *4(2-Hydroxyethoxy)-3-Brom-4'-Cyanoazobenzol*

65 g 4-Hydroxy-3-Brom-4'-Cyanoazobenzol werden in 200 ml 4-Methyl-2-pentanon bei ca 120°C gelöst. In dieser Lösung gibt man 40 g 2-Bromethanol, 25 45 g Kaliumcarbonat und 0,5 g Kaliumiodid zu und lässt die Mischung bei 120°C 24 h röhren. Das Produkt wird in Chloroform aufgenommen und mit Wasser

gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel einrotiert und der Rest chromatographisch auf Kieselgel in Toluol/Ethylacetat (4/1) gereinigt.

Die Ausbeute des 4(2-Hydroxyethyloxy)-3-Brom-4'-Cyanoazobenzols beträgt
 5 30,7 g . Fp. = 153°C; λ_{max} =365 nm (DMF)
 Elementaranalyse: C₁₅H₁₂BrN₃O₂ (346,19)
 Ber.: C52,04; H3,49; Br23,08; N12,14.
 Gef.: C52,30; H3,30; Br22,90; N12,10.

10 - *4(2-Hydroxyethyloxy)-3,4'-Dicyanoazobenzol*
 15 g 4(2-Hydroxyethyloxy)-3-Brom-4'-Cyanoazobenzol werden in 25 ml heißem DMF gelöst. Dann gibt man 4,3 g Kupfercyanid zu und lässt die Reaktionsmischung 5-6 Stunden bei 140°C röhren. Man gibt diese Lösung in ca. 500 ml einer 13%-igen wässrigen Ammoniaklösung und filtriert den Niederschlag ab. Der Niederschlag wird im heißen Dioxan gelöst. Die Lösung wird vom ungelösten Rest abfiltriert, das Dioxan wird einrotiert, das Produkt wird chromatographisch auf Kieselgel in Toluol/THF(1/2) gereinigt und einmal aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute des 4(2-Hydroxy ethyloxy)-3,4'-Dicyanoazobenzols beträgt 4,5 g . Fp. = 138°C; λ_{max} =356 nm (DMF)

20 - *4(2-Methacryloyloxyethyloxy)-3,4'-Dicyanoazobenzol*
 - 5,8 g 4(2-Hydroxy ethyloxy)-3,4'-Dicyanoazobenzol werden in 15 ml Dioxan bei 65°C gelöst; 2,4 g Triethylamin werden zugegeben. Man gibt eine Lösung von 3,1 g Methacrylsäurechlorid in 3 ml Dioxan zu, lässt die Reaktionsmischung 2 h bei 65°C röhren und gibt danach in 350 ml Eiswasser. Man saugt den Niederschlag ab und trocknet es. Die Reinigung erfolgt chromatographisch auf Kieselgel in Toluol/THF(1/2). Die Ausbeute des 4(2-Methacryloyloxyethyloxy)-3,4'-Dicyanoazobenzols beträgt 5,9 g . Fp. = 110°C; λ_{max} =352 nm (DMF)

Beispiel 2 Herstellung der Polymere

3 g Monomer 1.2 und 0,15g 2,2'Azoisobuttersäuredinitril wurden in 30 ml DMF in der Argonatmosphäre 24 h bei 70°C gerührt. Das Polymer wird durch Eingießen der 5 Lösung in 200 ml Wasser ausgefallen und durch Aufkochen in Methanol gereinigt.

Beispiel 3:

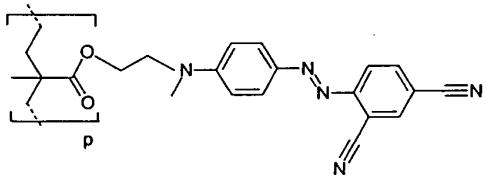


Abb. 1:

10

Ein 1mm dicker Glassubstrat wird mit einer dünnen Schicht des Polymers (siehe Abb. 1) versehen. Dies geschieht mit Hilfe der Drehschleudertechnik ("spin coating"). Dabei wird das Polymer bei einer Konzentration von 50 g/l in Tetrahydrofuran gelöst und die Lösung auf das sich mit einer Umdrehungszahl von 15 2000 min^{-1} drehende Substrat aufgetropft. Der entstandene Polymerfilm hat typischerweise eine Dicke von 200 nm. Durch die Lagerung des beschichteten Glasträgers für 2 h bei 60°C im Vakuumofen werden Reste des Lösungsmittels aus dem Film entfernt.

Die so präparierte Probe wird von der Polymerseite mit polarisiertem Laserlicht in 20 senkrechter Inzidenz bestrahlt (Schreibvorgang). Als Lichtquelle dient ein Argon-Ionen-Laser (Firma Continuum) bei der Wellenlänge 514 nm. Die Intensität dieses sog. Schreiblasers beträgt 500 mW/cm². In den Seitengruppenmolekülen des Polymers werden *trans-cis-trans*-Isomerisierungszyklen induziert, was zu einem 25 Aufbau einer Nettoorientierung der Moleküle weg von der Polarisationsrichtung des Ar-Lasers führt. Diese Moleküldynamik zeigt sich makroskopisch in einer sich ausbildenden Doppelbrechung $\Delta n = n_y - n_x$ in der Polymerfilmebene. Der Brechungsindex in Richtung der Polarisation des Laserlichts (n_x) sinkt bei diesem Prozeß, während der Brechungsindex senkrecht zur Polarisationsrichtung (n_y)

anwächst. Die Dynamik läuft bei den gegebenen Belichtungsparametern im Minutenbereich ab.

Experimentell wird der zeitliche Verlauf der induzierten Doppelbrechung bei einer Wellenlänge von 633 nm mit einem Helium-Neon-Laser (typische Intensität: 10 mW/cm²) bestimmt. Dieser Vorgang heißt Auslesen der Doppelbrechung. Das auf die Polymerschicht einfallende Licht dieses sog. Leselasers nimmt einen festen Winkel zwischen 15° und 35° zur Normalen der Schicht ein. Lese- und Schreiblicht überlappen auf der Polymerschicht. Die Polarisationsrichtung des Leselichts nimmt in der Polymerfilmebene einen Winkel von 45° zur Polarisation des Schreiblichts ein.

5 Sie wird beim Durchlaufen der Polymerschicht gedreht, sofern die Schicht doppelbrechend ist. Diese Drehung geht einher mit einem Anwachsen der Leselichtintensität I_s nach einem Analysator, der nach der Probe im Strahlengang steht und Licht senkrecht zur ursprünglichen Polarisationsrichtung durchlässt. In gleichem Maß, wie I_s ansteigt, nimmt die Intensität I_p ab. I_p ist definiert als die 10 transmittierte Intensität nach einem ebenso positionierten Analysator, der aber die ursprüngliche Polarisationsrichtung des Leselasers selektiert. Experimentell werden die beiden Anteile der Polarisationsrichtung parallel und senkrecht zur 15 ursprünglichen Richtung über einen polarisierenden Strahlteiler getrennt und mit Hilfe zweier Si-Photodioden detektiert. Die Doppelbrechung Δn errechnet sich über 20 folgende Relation aus den gemessenen Intensitäten:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \arcsin \sqrt{\frac{I_s}{I_s + I_p}}$$

wobei d die Dicke der Polymerschicht und $\lambda = 633$ nm die Lichtwellenlänge des Leselasers bezeichnet. In dieser Formel wird näherungsweise angenommen, daß senkrecht zur Polymerschicht ausgelesen wird.

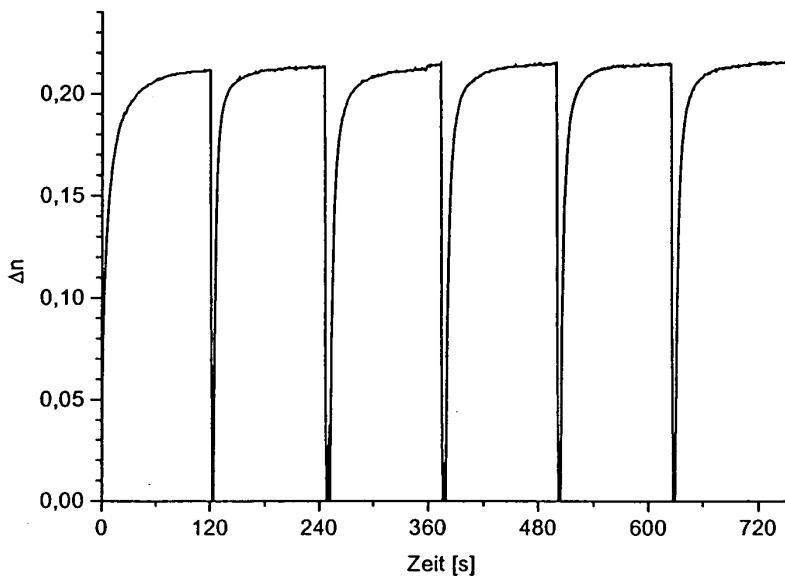


Abb. 2: Doppelbrechung einer Schicht des Polymers nach Abb. 1 bei Schreib-/Löschenexperimenten.

Abb. 2 zeigt den monotonen zeitlichen Anstieg der Doppelbrechung Δn . Ein hoher Doppelbrechungswert zeigt eine hohe Anisotropie in der Orientierungsverteilung der Chromophore in der Filmebene an. Nach 2-minütiger Belichtung der Probe durch den Schreiblaser wird der erste Schreibvorgang abgeschlossen. Die resultierende Phasenverschiebung $\Delta\phi = 2\pi \Delta n d / \lambda$ überschreitet während dieses und der folgenden Schreibvorgänge den Wert $\Delta\phi = \pi$ nicht. Die Doppelbrechung n der Polymerschicht hat nach 2 min nahezu einen Maximalwert von $\Delta n = 0,213 \pm 0,002$ erreicht.

10 Δn wird durch Drehen der Polarisationsrichtung des Schreiblichts um 90° gelöscht. Dieser Löschvorgang ist abgeschlossen, sobald gilt: $\Delta n = 0$. Dies ist gleichbedeutend mit einem Wert $I_s = 0$, der über eine Diode detektiert wird. Das Löschen geschieht hier deutlich schneller als das Schreiben.

15 Weitere Schreib-/Löschvorgänge werden nach gleichem Muster direkt an diesen ersten angeschlossen, die Diodensignale aufgezeichnet und die Doppelbrechung errechnet. Es ist in Abb. 2 zu erkennen, daß der Aufbau der Doppelbrechung bei dem zweiten und allen folgenden Schreibvorgängen von der Geschwindigkeit und der

Höhe im Rahmen der Meßgenauigkeit vergleichbar ist. Das Polymer bleicht also nicht aus, was an einer sukzessiven Abnahme der Doppelbrechung abzulesen wäre.

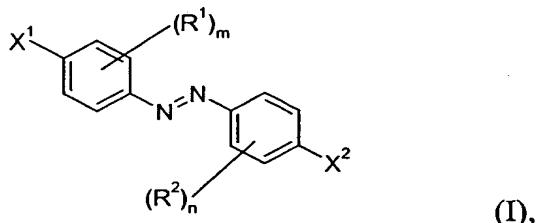
Patentansprüche

- 1) Optisches Aufzeichnungsmaterial für binäre und/oder Multibit- und/oder Volumendatenspeicherung, enthaltend mindestens einen, bei Bestrahlung durch 5 polarisierte elektromagnetische Strahlung seine räumliche Anordnung verändernden polymeren und/oder oligomeren Azofarbstoff und gegebenenfalls mindestens eine formanisotrope Gruppierung, dadurch gekennzeichnet, daß
 - das Absorptionsmaximum des Farbstoffs wenigstens 30 nm, bevorzugt 40 nm von 400 nm verschieden ist und
 - 10 • der Farbstoff bei 400 nm eine optische Dichte von höchstens 60 % seines Absorptionsmaximums erreicht und
 - eine Wiederbeschreibbarkeit durch Änderung des Polarisationszustandes des aktinischen Lichtes vorliegt, wobei nach einem Lösch-/Wiederschreib-Cyclus eine Intensität von mindestens 80 % des ursprünglichen Wertes erreicht wird, und
 - 15 • wobei der Schreibvorgang bei sonst gleichen Bedingungen bei 400 nm nicht langsamer abläuft als bei 500 nm und die dabei induzierten Doppelbrechungswerte sich nicht um mehr als 10% von denen bei 500 nm induzierten Doppelbrechungswerten unterscheiden.
- 20 2) Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorptionsmaximum (AM) des Farbstoffs kleiner als 370 nm, bevorzugt 360 nm ist.
- 25 3) Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorptionsmaximum des Farbstoffs größer als 450 nm ist.
- 4) Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Copolymer enthalten ist, das mindestens eine Komponente enthält deren AM größer als 450 nm, mindestens eine Komponente enthält, deren AM kleiner als 30 360 nm ist.

5) Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es im Feststoff bei einer Dicke von 250 nm eine optische Dichte ≤ 1 bevorzugt kleiner gleich 0,5, ganz besonders bevorzugt kleiner gleich 0,3 bei einer Wellenlänge in einem Wellenlängenbereich von 380 bis 420 nm, bevorzugt von 390 bis 410 nm, ganz besonders bevorzugt von 395 bis 405 nm.

10 6) Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der elektromagnetischen Strahlung um Licht im Wellenlängenbereich von Laser bevorzugt zwischen 380 bis 420 nm, besonders bevorzugt zwischen 390 und 410 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 395 und 405 nm.

15 7) Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der chemisch gebundene Farbstoff der Formel (I) entspricht:



worin

20 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen nichtionischen Substituenten stehen und

m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 stehen, wobei

X^1 und X^2 die Bedeutung $-X^{1'}-R^3$ bzw. $X^{2'}-R^4$ haben, und

25 $X^{1'}$ und $X^{2'}$ für eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$, $-(N-R^5)-$, $-C(R^6R^7)-$, $-(C=O)-$, $-(CO-O)-$, $-(CO-NR^5)-$, $-(SO_2)-$, $-(SO_2-O)-$, $-(SO_2-NR^5)-$, $-(C=NR^8)-$ oder $-(CNR^8-NR^5)-$ stehen,

R^3 , R^4 , R^5 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_1 - bis C_{20} -

Alkyl-(C=O), C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(C=O)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(SO₂)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(SO₂)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-(SO₂)- stehen oder

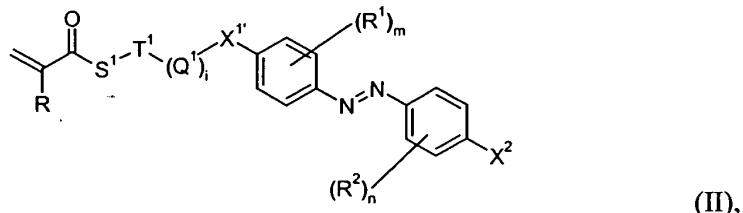
5 X¹-R³ und X²-R⁴ für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃ oder CCl₃ stehen können,
 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl stehen.

10

wobei die Empfindlichkeit auf das aktinische Licht des Farbstoff nach Einschreiben der induzierten Doppelbrechung auf einem endlichen Wert erhalten bleibt,

15 und diese Empfindlichkeit bei mindestens 5 %, bevorzugt 10 %, besonders bevorzugt 15 %, ganz besonders bevorzugt 20 % des ursprünglichen Wertes liegt, wenn die Moleküllängsachse senkrecht zur Polarisationsrichtung des aktinischen Lichtes liegt.

20 8) Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung mindestens ein Monomer der Formel (II) verwendet worden ist

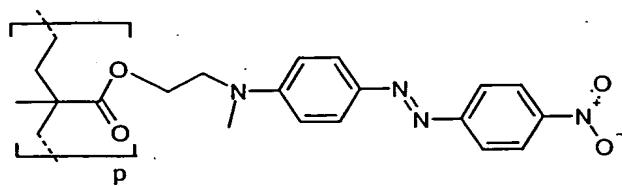


25 worin

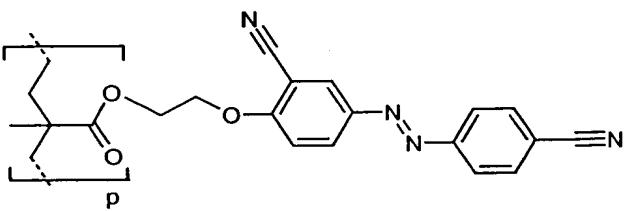
R für Wasserstoff oder Methyl steht und
 die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

9) Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen der Polymere der Formel XIII bis XX enthält

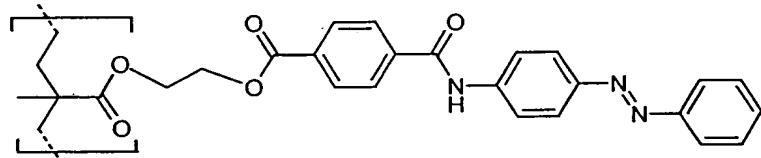
5



XIII

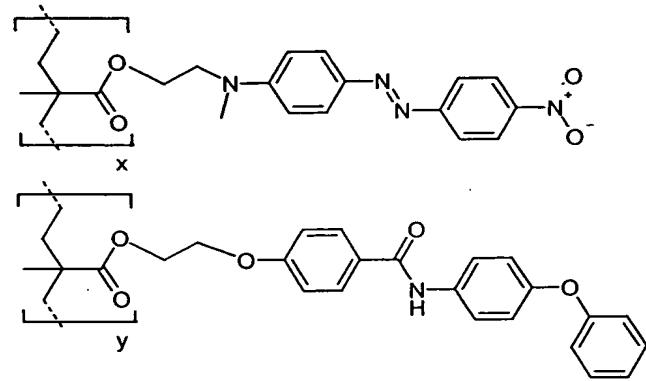


XIV

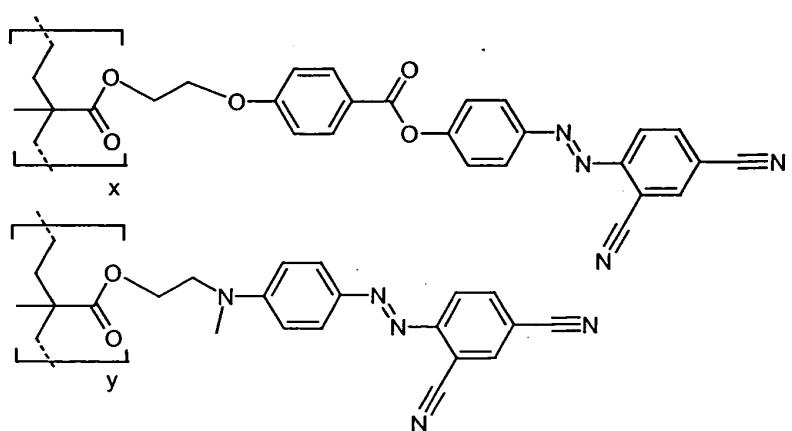
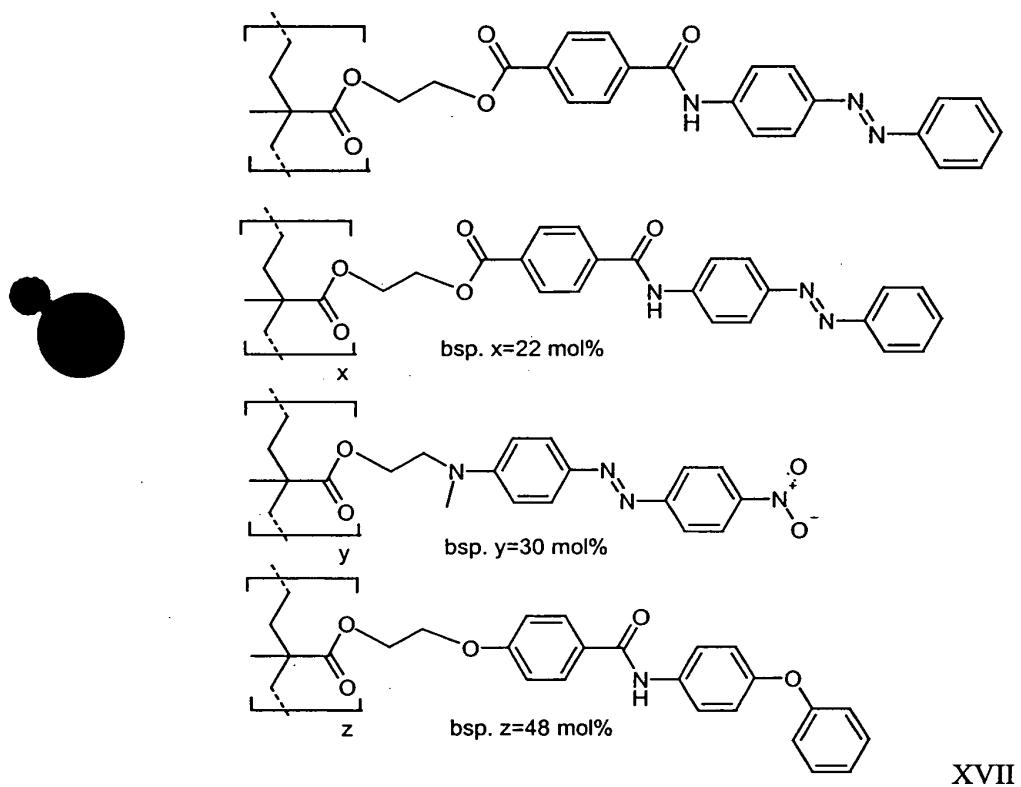


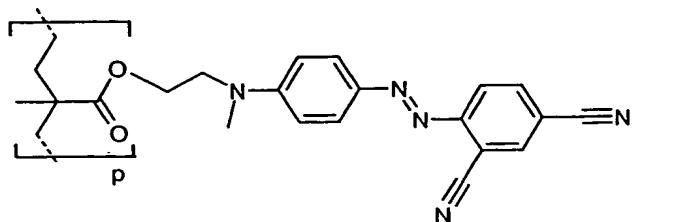
XV

10

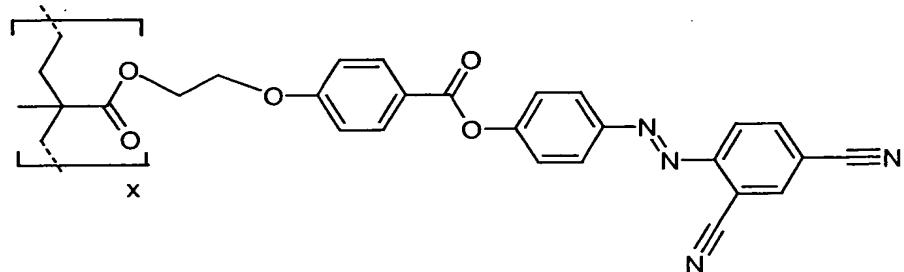


XVI





XIX



5

XX

wobei bei den Co- und Terpolymeren die Zusammensetzungen variieren können, unter der Maßgabe, daß sich $x + y$ zu 100 mol-%, bzw. $x + y + z$ zu 100 mol % ergänzen.

10

10) Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß p zwischen 10 und 1000 liegt und/oder im Falle der Copolymeren x : y zwischen 10:90 und 90:10 liegt, bevorzugt zwischen 30:70, besonders bevorzugt zwischen 40:60 und 60:40 und ganz besonders bevorzugt bei 50:50 und/oder im Falle der Terpolymeren x+y größer als 10 mol-% sind, bevorzugt größer als 20 mol-%, besonders bevorzugt größer als 30 mol-% sind.

15

11) Speicher, dadurch gekennzeichnet, daß ein Aufzeichnungsmaterial gemäß Ansprüchen 1 bis 10 enthalten ist.

20

12) Speicher nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufzeichnungsmaterial einen oder mehrere freitragende Gegenstände beliebiger Form, bevorzugt ein freitragendes flächenhaftes Gebilde, besonders bevorzugt einen freitragenden Film enthält, wobei in einem Vielschichtaufbau, bevorzugt mindestens eine Substratschicht enthalten ist.

5 13) Speicher nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich noch eine Reflektionsschicht enthalten ist.

10 14) Verfahren zur Herstellung des Speicher nach mindestens einem der Ansprüche 11 oder 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schritt enthalten ist, bei dem das Speichermedium durch Spincoating aufgebracht wird.

Z u s a m m e n f a s s u n g:

Es werden neue optisches Aufzeichnungsmaterialien für die binäre und/oder

5 Multibit- und/oder Volumendatenspeicherung, deren Herstellung und Verwendung
als Speichermaterial bei Wellenlängen um 400 nm beschrieben.

(1) Sendungen des Deutschen Patentamtes sind zu richten an: BAYER AG Konzernbereich RP Patente und Lizenzen 51368 Leverkusen		Antrag auf Erteilung eines Patents	1
<small>Aktenzeichen (wird vom Deutschen Patentamt vergeben)</small>			
(2) Zeichen des Anmelders/Vertreters (max. 20 Stellen) Pr/bau-LeA 33661		Telefon des Anmelders/Vertreters 0214-30-28858	Datum 29.03.99
(3) Der Empfänger in Feld (1) ist der Anmelder Zustellungsbevollmächtigte		Vertreter	ggf. Nr. der Allgemeinen Vollmacht
(4) Anmelder Bayer Aktiengesellschaft, 51368 Leverkusen;		Vertreter	
soweit (5) bekannt	Anmeldercode-Nr.	Vertretercode-Nr.	Zustelladreßcode-Nr. ERF
(6) Bezeichnung der Erfindung (bei Überlänge auf gesondertem Blatt - 2fach) Wiederbeschreibbares optisches Aufzeichnungsmaterial für blaue Laser			
(7) Sonstige Anträge Die Anmeldung ist Zusatz zur Patentanmeldung (zum Patent) Prüfungsantrag - Prüfung der Anmeldung mit Ermittlung der öffentlichen Druckschriften (§ 44 Patentgesetz) Recherchenantrag - Ermittlung der öffentlichen Druckschriften ohne Prüfung (§ 43 Patentgesetz) Lieferung von Ablichtungen der ermittelten Druckschriften im Aussetzung des Erteilungsbeschlusses auf Monate (§ 49 Abs. 2 Patentgesetz) (Max. 15 Mon. ab Anmelde- oder Prioritätstag)		Aktenzeichen der Hauptanmeldung (des Hauptpatents) →	
(8) Erklärungen Teilung/Ausscheidung aus der Patentanmeldung an Lizenzvergabe interessiert (unverbindlich) mit vorzeitiger Offenlegung und damit freier Akteneinsicht einverstanden (§ 31 Abs. 2 Nr. 1 Patentgesetz)		Aktenzeichen der Stammanmeldung →	
(9) Inländische Priorität (Datum, Aktenzeichen der Voranmeldung) Ausländische Priorität (Datum, Land, Aktenz. der Voranmeldung)		} bei Überlänge auf gesondertem Blatt -2fach	
(10) Gebührenzahlung in Höhe von 520,00 DM Scheck Überweisung (nach Erhalt ist beigefügt der Empfangsbescheinigung) Gebührenmarken sind beigefügt (bitte nicht auf d. Rückseite kleben, ggf. auf gesond. Blatt) Nr. 4 090 603 der Bayer AG Abbuchung von meinem/unserem Abbuchungskonto b. d. Dresdner Bank AG, München			
(11) Anlagen 1. Vertretervollmacht 2. Erfinderbenennung 3. 1 Zusammenfassung (ggf. mit Zeichnung Fig.) 4. Seite(n) Beschreibung 5. ggf. Bezugszeichenliste 6. Seite(n) Patentansprüche Anzahl Patentansprüche 7. Blatt Zeichnungen 8. Abschrift(en) d. Voranmeld. 9. 1 Abbuchungsauftrag		Telefax vorab am 29.03.1999	
Anlagen 3. - 7. jeweils 3-fach		(12) Unterschrift(en) (Dr. Gaiser) (Dr. Pressner)	

THIS PAGE BLANK (USPTO)